

JP 2004-26907

[Claim 1] A polyester resin composition prepared by blending from 0.001 to 1 part by weight of a phosphorus compound (3) to 100 parts by weight of a mixed polyester resin comprising from 99 to 1% by weight of a polyester (1) having a butylene terephthalate unit as the main repeating unit and having a hydroxyl terminal group concentration ( $[\text{OH}_1]$ ) of less than 1500 ppm, and from 1 to 99% by weight of a polyester (2) which is different, in at least the main ingredient of the polyvalent alcohol, from the polyester (1) and having a hydroxyl terminal group concentration ( $[\text{OH}_2]$ ) of less than 1600 ppm.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-26907

(P2004-26907A)

(43)公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51)Int.C1.7'

C 0 8 L 67/02  
B 6 5 D 1/09  
B 6 5 D 65/02  
C 0 8 J 5/18  
C 0 8 K 5/51

F I

C 0 8 L 67/02  
B 6 5 D 65/02  
C 0 8 J 5/18  
C 0 8 K 5/51  
B 6 5 D 1/00

E  
C F D  
A

テーマコード(参考)

3 E 0 3 3  
3 E 0 8 6  
4 F 0 7 1  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L

(全 1 5 頁)

(21)出願番号

特願2002-182008(P2002-182008)

(22)出願日

平成14年6月21日(2002.6.21)

(71)出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曜司

(72)発明者 岸本 伸太郎

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱  
エンジニアリングプラスチックス株式会社  
技術センター内

(72)発明者 杉浦 克彦

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱  
エンジニアリングプラスチックス株式会社  
技術センター内

F ターム(参考) 3E033 BA17 CA07 CA20 FA02

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステル樹脂組成物

**(57)【要約】**

【課題】ブチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とするポリエステル樹脂に異種ポリエステル系樹脂を配合する際、2種のポリエステル系樹脂の配合に伴うエステル交換反応を抑制して、充分な溶融熱安定性を有し、成形性、耐熱性にも優れ、金型汚染やオリゴマー発生量の少ないポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ブチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とし、ヒドロキシ末端基濃度([OH]<sub>1</sub>)が1500 ppm未満であるポリエステル(1)を99~1重量%及びポリエステル(1)とは少なくとも多価アルコール主成分が異なり、ヒドロキシ末端基濃度([OH]<sub>2</sub>)が1600 ppm未満であるポリエステル(2)を1~99重量%含有する混合ポリエステル樹脂100重量部に、リン系化合物(3)を0.001~1.0重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物。

【選択図】なし



、更なる特性改良を目的として種々のポリエステルとのポリマーアロイとする手法が検討されてきた。具体的には耐衝撃性、耐熱性、フィラー強化品の表面光沢、成形収縮（ヒケおよびソリ）、表面外観、難燃剤ブリードアウト、ガスバリヤー性等の改良検討がなされており、PBTとアロイ化される代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルエラストマー、液晶ポリマーおよびそれらの複合配合や共重合体等が用いられてきた。

ポリエステル樹脂は、その主鎖中にエステル結合もしくはエステル交換反応が可能な結合基や末端基を有している為、PBTに他のポリエステル樹脂を配合すると、溶融状態においてPBTと容易にエステル交換反応を起こす為、相溶化剤等を配合すること無しにアロイ化が可能であるという利点を有する。

10

#### 【0003】

しかしその反面、溶融状態で長時間滞留させた場合やリサイクル処理等により幾度も溶融状態に曝された場合、エステル交換反応が過度に進行することによる問題が発生する欠点があった。

具体的には、アロイ化される2種ポリエステル系樹脂間のエステル交換反応によりランダムコポリマーを生成し、結晶化速度低下、融点低下、分子量低下が生起し、その結果、射出成形性低下、耐熱性低下、機械的物性低下、オリゴマー発生による金型汚染や成形品着色、ガス発生等の問題があった。例えば、PBTとポリエチレンテレフタレート（以下PETと略記）のポリマーアロイでは、溶融状態で長時間滞留させた際、エステル交換反応が進行しPBTおよびPETの融点や結晶性、分子量が低下する。その結果、具体的な現象としては、射出成形において金型で樹脂が固化し難くなり、冷却時間が多く必要になったり、成形片取り出し用の突き出しピンにより成形品に凹が付いたり、更には金型より離型しなかったりという問題が発生していた。また金型表面が分解ガスやオリゴマーによって汚染され、成形品表面に光沢が無くなるなどの問題が発生する為、金型表面の汚れを頻繁に取り除く必要があるなどの問題があった。更に融点低下は熱変形温度を始めとする耐熱性を低下させる原因にもなっていた。

20

#### 【0004】

これらの問題を解決する為に過去、種々検討がなされており、例えば特開昭50-56442号公報にはポリエステル樹脂組成物内のポリエステル重合触媒を減少させ、エステル交換反応を抑制する方法が開示されている。また特開昭53-65355号公報には、ポリアミド樹脂のようなアミド基を含む重合物の添加により2種ポリエステル溶融時の安定化を図る方法が開示されている。しかしながら2つの手法ともエステル交換反応を抑制するのに充分な効果があるとは言い難かった。さらに、リン系化合物を安定化剤として配合しエステル交換反応を抑制する方法も知られているが、この手法においても滞留劣化の充分な抑制は達成出来ず、PBTアロイのエステル交換反応を抑制し、これらの諸問題を解決する新たな改良手法の出現が望まれていた。

30

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その解決課題は、ブチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とするポリエステル樹脂及び異種ポリエステル系樹脂とを配合し、充分な溶融熱安定性を有しながら、成形性、耐熱性にも優れ、金型汚染やオリゴマー発生量の少ないポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

40

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、PBT及びこれとアロイ化する異種ポリエステル樹脂の物性を選択することにより上記の目的を容易に達成し得るとの知見を得、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、ブチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とし、ヒドロキシ末端基濃度（[OH]<sub>1</sub>）が1500ppm未満であるポリエステル（1）を9

50

9～1重量%、及びポリエステル(1)とは少なくとも多価アルコール主成分が異なり、ヒドロキシ末端基濃度( $[\text{OH}]_2$ )が1600ppm未満であるポリエステル(2)を1～99重量%含有する混合ポリエステル樹脂100重量部に、リン系化合物(3)を0.001～1重量部配合してなるポリエステル樹脂組成物に存する。本発明はまた、かかる樹脂組成物から成形された未延伸もしくは1軸乃至2軸延伸のポリエステルフィルムにも関する。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用するポリエステル(1)とは、多価アルコール成分として1,4-ブタンジオール、多価カルボン酸成分としてテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を用いて得られるブチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とするポリエステル樹脂である。主たる繰り返し単位とは、ブチレンテレフタレート単位が、全多価カルボン酸-多価アルコール単位中の50モル%以上であることを意味する。ブチレンテレフタレート単位は、好ましくは60モル%以上、特に好ましくは70モル%以上である。

10

ポリエステル(1)に用いられるテレフタル酸以外の多価カルボン酸成分の一例としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸、トリメリット酸等の芳香族多価カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、或いは上記多価カルボン酸のエステル形成性誘導体(例えばテレフタル酸ジメチル等の多価カルボン酸の低級アルキルエステル類等)が挙げられる。これらの多価カルボン酸成分は単独でも良いし複数を混合して用いても構わない。

20

#### 【0008】

一方、1,4-ブタンジオール以外の多価アルコール成分の一例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオベンチルグリコール、ペントンジオール、ヘキサンジオール、ペンタエリスリトール等の脂肪族多価アルコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族多価アルコール、ビスフェノールA、ビスフェノールZ等の芳香族多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリテトラメチレンオキシドグリコール等のポリアルキレングリコール等が挙げられる。これら多価アルコール成分は単独で用いても良いし、複数で用いてもかまわない。

30

更にポリエステル(1)は、本発明の要件を満たせば、単独であってもよいし、或いはOH末端基濃度や融点の異なる複数の樹脂の混合物であってもよい。

#### 【0009】

本発明のポリエステル(1)のヒドロキシ末端基濃度( $[\text{OH}]_1$ )は、<sup>1</sup>H-NMRにより測定される値であり、ポリエステル(1)に対するヒドロキシル(OH)基(Mw=17)の重量割合の指標である。また、ポリエステル樹脂組成物のエステル交換反応性と極めて関連が深い。 $[\text{OH}]_1$ が大きい場合、ポリエステル樹脂組成物の溶融熱安定性は著しく低下する為、融点、降温結晶化温度、分子量等が大きく低下し、成形性、耐熱性、機械的物性等が悪化する他、オリゴマー発生量が著しく増加する。本発明組成物は、 $[\text{OH}]_1$ が、1500ppm未満であることが必要であり、好ましくは1200ppm未満、より好ましくは800ppm未満、特に好ましくは400ppm未満である。 $[\text{OH}]_1$ が1500ppm以上であると、ポリエステル(2)と溶融混合によりアロイ化する際やアロイ後の溶融滞留によりエステル交換反応が著しく速く進行する為、得られる樹脂組成物は成形性、耐熱性等が著しく大きく低下したり、その他オリゴマー発生量が多くなるので好ましくない。

40

ポリエステル(1)の融点は特に規定されるものではないが、好ましくは180～230℃、特に好ましくは200～230℃である。融点が180℃未満であると、耐熱性や成形性が低下する。融点の上限は通常のポリブチレンテレフタレートホモポリマーの融点で

50

ある230°C程度である。

#### 【0010】

本発明で使用するポリエステル(2)は、ポリエステル(1)、即ち、ポリブチレンテレフタレート単位を主たる繰り返し単位とする樹脂の特性改良の為アロイ化され、溶融混合によるアロイ化工程及び/又は溶融滞留の際に、エステル交換反応を起こし得る結合基あるいは末端基をポリマー主鎖あるいは側鎖中に有する樹脂である。ポリエステル(2)は、多価カルボン酸成分と1,4-ブタンジオールとは異なる多価アルコールを主成分とし、常法による縮重合反応で製造することができる。また同様にして得られた異なる2種以上のポリエステルを混合しても構わない。

多価カルボン酸成分の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、アゼライン酸、ドデカジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸等、或いはこれらの低級アルキルエステル等のエステル形成性誘導体が挙げられ、多価アルコール成分の例としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ベンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、デカンジオール、2-エチル-2-ブチル-1-プロパンジオール、ビスフェノールA、ベンタエリスリトール等が挙げられるが、これらの例に制限されるものではない。さらにポリエステル(2)は3種類以上の多価カルボン酸や多価アルコールの共重合であってもよく、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、テトラメチレンオキシドグリコール等のモノマーやポリマーとの共重合体であってもよい。但し、多価アルコール成分の主成分(50モル%を越える量)は、1,4-ブタンジオール以外の多価アルコールでなければならない。

10

20

30

#### 【0011】

本発明に使用されるポリエステル(2)の具体的な一例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリビバロラクトン、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)、液晶ポリエステル樹脂、ポリエステルエラストマー、或いはこれらの混合物等が挙げられるが、これらの例に制限されるものではない。

本発明のポリエステル(2)はヒドロキシ末端基濃度([OH]<sub>z</sub>)が、1600ppm未満であることが必要である。[OH]<sub>z</sub>は、好ましくは1400ppm未満、特に好ましくは1200ppm未満である。[OH]<sub>z</sub>が1600ppm以上であると溶融滞留後の諸物性が悪化する場合があり好ましくない。

40

本発明のポリエステル樹脂組成物におけるポリエステル(1)とポリエステル(2)の配合比率については特に制限は無いが、射出成形用途の場合は通常重量比で、ポリエステル(1):ポリエステル(2)が99:1~1:99、好ましくは98:2~20:80、特に好ましくは95:5~30:70である。

#### 【0012】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、かかるポリエステル(1)及びポリエステル(2)の混合物100重量部に対してリン系化合物(3)を配合したものであり、リン系化合物(3)の配合により、ポリエステル混合物の溶融滞留中のエステル交換反応は更に抑制され、成形性、耐熱性等に著しい向上効果が認められる。リン系化合物(3)は、3価のリン原子からなるリン系化合物でも、5価のリン原子からなるリン系化合物で合っても良く、また、1分子中にリン原子が複数存在する化合物であってもよく、単独であっても、複数の混合物であっても良い。リン系化合物(3)の配合量は、ポリエステル100重量部に対して、0.001~1.0重量部であり、好ましくは0.01~0.8重量部、特に好ましくは0.05~0.5重量部である。リン系化合物(3)の配合量が0.001重量部未満では効果が無く、逆に1.0重量部を越えると分子量低下や著しい黒色変色が起きるので好ましくない。

#### 【0013】

本発明に使用されるリン系化合物(3)の一例としては、トリエチルホスファイト、トリ

50

フェニルホスファイト、トリス（2、4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ジエチルハイドロゲンホスファイト、ビス（2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ベンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2、4-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンタエリスリトールジホスファイト等の亜リン酸エステル化合物類、モノエチルホスフェート、モノn-ブチルホスフェート、モノn-オクチルホスフェート、モノn-ラウリルホスフェート等のリン酸モノエステル化合物類、エチルジエチルホスホノアセテート、ジエチルベンジルホスホネート、ジエチルアリルホスホネート、ジエチル（p-メチルベンジル）ホスホネート等のホスホン酸エステル化合物類、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジブトキシエチルホスフェート、ジn-オクチルホスフェート、ジステアリルホスフェート、ジオレイルホスフェート等のリン酸エステル化合物類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

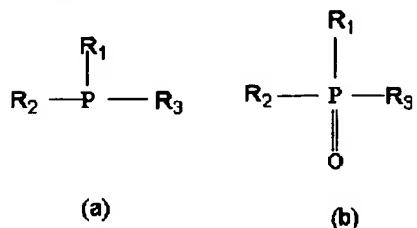
10

## 【0014】

特に、リン系化合物（3）として、その分子内に、少なくとも下記式（a）又は（b）で示される構造を有する化合物を用いた場合、比較的少量配合でエ斯特ル交換反応の抑制効果が著しいので好ましい。

## 【0015】

## 【化2】



20

## 【0016】

（式中、R<sub>1</sub>は-O C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>基、R<sub>2</sub>は-O C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>基を示す。nは0、1又は2であり、m≤-8n+20の関係にある。R<sub>3</sub>は、-H、-OHあるいはC、H、O原子を主成分とする炭素数22以下の非環状有機基を表す。）。

分子内に上記（a）又は（b）の構造を有するリン系化合物は、そのリン（P）原子が、3価であっても、5価であっても、また1分子中にリン原子が複数存在しても構わないが、リン原子に結合する3つの置換基の中、2つの置換基R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>が、それぞれR<sub>1</sub>=-O C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>、R<sub>2</sub>=-O C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>で表され、かつ、mは0~20で、m≤-8n+20の関係にある。更に残るR<sub>3</sub>は、-H、-OHあるいはC、H、O原子を主成分とする炭素数22以下の非環状置換基であるリン系化合物である。またC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>基、C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>基は、好ましくは、直鎖状のアルキル基であるが、本発明の効果を損なわない限りの範囲において二重結合、硫黄原子、窒素原子を含有する置換基で置換されていても良い。

30

本発明のリン化合物におけるR<sub>1</sub>基、R<sub>2</sub>基の炭素数については、好ましくは、nが0~2で、m≤-8n+15、より好ましくはm≤-8n+10であり、特に好ましくは、n=0、且つ、m≤6である。一方、R<sub>3</sub>基は、好ましくは炭素数20以下、より好ましくは炭素数18以下、特に好ましくは炭素数12以下である。

40

## 【0017】

分子内に上記（a）又は（b）の構造を有するリン系化合物の具体例としては、例えば、トリエチルホスファイト、ジエチルハイドロゲンホスファイト等の亜リン酸エ斯特ル類、モノエチルホスフェート、モノn-ブチルホスフェート、モノn-オクチルホスフェート、モノn-ラウリルホスフェート、モノステアリルホスフェート等のリン酸モノエ斯特ル類、エチルジエチルホスホノアセテート、ジエチルアリルホスホネート等のホスホン酸エ斯特ル類、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジn-オクチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、ジステアリルホスフェート、ジオレイルホスフェート等のリン酸ジエ斯特ル類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

50

**【0018】**

本発明のポリエステル樹脂組成物及び組成物を構成する各ポリエステル樹脂は、固有粘度 [ $\eta$ ] が、 $0.45 \sim 1.5 \text{ d l/g}$  であることが好ましい。なお、本発明における固有粘度は後述の実施例に記載される様に、フェノール／1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン＝50／50（重量比）溶媒中、 $30^\circ\text{C}$ で測定した溶液粘度から求めたものである。本発明組成物を構成する各ポリエステル樹脂の固有粘度がこの値未満であると、機械的物性が低下する場合があり、逆にこの値を越えるとポリエステル樹脂組成物の生産性が低下する。

**【0019】**

本発明により、特定のヒドロキシ末端基濃度を有するポリエステル（1）とポリエステル（2）とリン系化合物を配合することにより、溶融処理後の融点降下率、すなわち樹脂組成物を $280^\circ\text{C}$ 溶融状態において10分間保持した後のポリエステル（2）の融点降下率が10%未満、好ましくは8%未満、特に好ましくは6%未満の樹脂組成物を得ることが出来る。融点降下率が10%を越えると機械的諸物性値、成形性が著しく低下するので好ましくない。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物は溶融処理後の固有粘度の保持率、すなわち樹脂組成物を $280^\circ\text{C}$ 溶融状態において10分間保持した後のポリエステル樹脂組成物の固有粘度 [ $\eta$ ] の保持率、が85%以上、好ましくは88%以上、特に好ましくは90%以上の樹脂組成物を得ることが出来る。固有粘度の保持率が大きいことは分子量低下が大きいことを意味する。樹脂組成物の固有粘度の保持率が85%未満であると機械的強度が著しく低下するので好ましくない。

10

20

**【0020】**

本発明のポリエステル樹脂組成物には本発明の特性を損なわない範囲において、強化充填剤を配合することができる。強化充填剤としては有機物であっても無機物であっても構わない。一例としては、ガラス纖維、ガラスフレーク、ミルドファイバー、ガラスピース、モンモリロナイト、マイカ、タルク、カオリン、炭素纖維、ウイスカー、ワラストナイト、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ等が挙げられる。これら強化充填剤は単独で用いても複数配合して用いても構わない。

**【0021】**

また本発明のポリエステル樹脂組成物は、本発明の特性を損なわない範囲において、ポリエステル以外の樹脂（例えばポリオレフィン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂等のエンジニアリングプラスチックス、ゴム等）、有機架橋粒子、無機粒子等、難燃剤、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、離型剤、着色剤、印刷性改良剤等の第3成分が適量含まれていても構わない。これらの添加物は、ポリエステル樹脂組成物を配合時乃至は配合後に添加しても良く、或いは、予め原料のポリエステル樹脂に含有させておいても良い。

30

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造法は特に限定されないが、一例として次のような方法が挙げられる。すなわち、充分に乾燥したチップ状の原料ポリエステル（1）、（2）及びリン系化合物を所定の重量比率でドライブレンドし、スクリュー式押出機にて溶融混練し、ダイスから押し出される溶融ストランドを水槽にて冷却、次いでカッターにてチップ化し、更にそのチップを乾燥することにより、本発明組成物のチップ（ペレット）を得ることができる。

40

**【0022】**

本発明の樹脂組成物は、耐熱性、機械的物性、成形性に優れた樹脂材料として、種々の成型方法を用いた成形品の製造に供され、特に、射出成形、押し出し成形、フィルム成形に好適である。

本発明の樹脂組成物を用いて、フィルムを成形する方法は特に限定されるものではなく、公知の種々の方法を採用することができる。例えば、本発明樹脂組成物のチップを溶融し、平板状に押し出し、ロールで連続的に引き取り平板状のフィルムを作るTダイキャスティング法、溶融樹脂を環状ダイスから連続的に押し出して内部の空気圧を調整しながら風

50

船状に膨らませ、冷風で冷却する空冷インフレーション法、同じく環状ダイスから連続的に押し出し、金属製等の規制リングで外径を制御しながら水をかけて冷却する水冷インフレーション法、ロールを使うカレンダー法等が挙げられる。

又、公知の多層化装置（例えばマルチマニホールドTダイ、スタックリートダイス、フィードブロック、多層インフレーションダイス）等を用いて多層フィルムを得ることも出来る。

更に必要に応じ、公知の方法に従って、一軸又は二軸延伸して延伸フィルムを得ることも出来る。二軸延伸は同時二軸延伸であっても逐次二軸延伸であっても構わない。

### 【0023】

特に、本発明のポリエステル樹脂組成物は、フィルム状成形体として好適であり、他の樹脂と共に押出ししたり、紙や樹脂製フィルムと接着剤や加熱によりラミネートし、積層体あるいは積層フィルムとして使用しても好適であり、各種食品の包材、容器として好適である。またスチールやアルミ等の金属鋼板上に熱ラミネート、接着剤ラミネート、押出しラミネートにより積層し、鋼板保護や化粧材として使用したり、絞り加工や扱き成形加工用途にも好適に使用できる。更に本発明のポリエステル樹脂組成物は、含有オリゴマー量が少ないので、金属飲料缶等のフレーバー性等の要求される食品容器のラミネートにも好適に使用できる。

10

### 【0024】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの例に何ら限定されない。なお、以下の例におけるポリエステル樹脂組成物の物理的性質の測定法、樹脂組成物の評価方法及び原料ポリエステル樹脂の製造法は以下のとおりである。

20

### 【0025】

#### (1) ポリエステル樹脂の熱特性

試料樹脂を約10mg削り出し、セイコーワンツルメント社製のDSC（示差走査熱量計「DSC220U型」）を使用し、窒素雰囲気下、アルミバンに封入した試料を、30～300°Cの範囲で±20°C/分の速度で昇温、降温させ、ポリエステル樹脂の融点(T<sub>m</sub>) °C、降温結晶化温度(T<sub>c</sub>) °Cを測定した。

30

#### (2) 固有粘度

ポリエステル樹脂を蒸留フェノール／1,1,2,2-テトラクロロエタン=50/50(重量比)の混合溶媒100mlに溶解させ、濃度C(g/100ml)の異なる溶液を5水準調製した。次いでウベローデ型粘度計を使用し、30°Cで溶液粘度を測定した後、濃度Cをゼロに外挿した極限値として固有粘度を求めた。

### 【0026】

#### (3) 溶融熱安定性評価

##### (3-1) 融点降下率

試料樹脂10gをアルミ製カップ容器に入れ、電気炉を用い窒素バージ下、280°C、溶融状態で10分間保持した後、室温まで冷却し試料を取り出し、示差走査型熱量計（「DSC220U型」）により、(1)と同じ条件で混練後のポリエステル樹脂(2)の融点T<sub>m2(a)</sub>、280°C10分溶融保持後のポリエステル樹脂(2)の融点T<sub>m2(b)</sub>を測定し、下式により融点降下率を計算した。

40

### 【0027】

#### 【数1】

$$\text{融点降下率} (\%) = [(T_{m2}(a) - T_{m2}(b)) / T_{m2}(a)] \times 100$$

### 【0028】

#### (3-2) 固有粘度保持率

(2)の方法により、ポリエステル(1)、ポリエステル(2)及びリン系化合物(3)を配合した樹脂組成物の溶液粘度[η](a)、及び該樹脂組成物を280°C、10分溶融保持後の溶液粘度[η](b)を測定し、下式に従って固有粘度保持率を計算した。

50

## 【0029】

## 【数2】

$$\text{固有粘度保持率 (\%)} = [ [\eta] (\text{b}) / [\eta] (\text{a}) ] \times 100$$

## 【0030】

## (4) OH末端基濃度の定量

粉碎機を用いてポリエステル(1)及びポリエステル(2)のチップをそれぞれ粉碎処理した後、20～30メッシュに篩い分けた。得られたポリエステル樹脂微粉サンプルを真空乾燥機にて30°Cで72時間減圧乾燥した。秤量した乾燥試料(例えばポリエステル(1) 27.96mg)を、重クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロピルアルコール=70/30(v/v)混合溶媒に溶解し、内部標準としてトリフェニルメタン0.42mgを使用し、日本電子(株)製JMN-AL400を用いて、<sup>1</sup>H-NMR測定にて3.7～3.9ppm付近のメチレンプロトン積分強度、5.6ppm付近のトリフェニルメタンのメチンプロトン積分濃度を測定した。尚、ポリエステル樹脂(1)試料においては、THF(テトラヒドロフラン)が残存する場合、OH末端基に隣接するメチレンシグナルに重なる為、試料をトリフルオロ酢酸(CF<sub>3</sub>COOD)溶媒に溶解し、4.9ppm付近に現れるTHF酸素原子に隣接する2Hのプロトンシグナルの存在有無を確認した。トリフルオロ酢酸にてTHF由来のプロトンシグナルの存在が確認された場合は、THFのプロトン積分強度を引いた値を正味のメチレンシグナルの積分強度とした。この場合、2溶媒間の積分強度比を合わせるため、8.1～8.3ppm付近に出現するテレフタル酸ベンゼン環由来のプロトンシグナルの積分強度を統一した。ポリエステル(1)およびポリエステル(2)のOH末端基濃度は、OH末端基に隣接するメチレン骨格のプロトン(2H)積分強度の1/2とした。

10

OH末端基濃度は、OH基(MW=17.0)として重量割合で下式より算出した。

20

## 【0031】

## 【数3】

$$[\text{OH}] \text{ ppm} = ((\text{A} - \text{E}) / 2) \times (\text{B} / 244.3) \times 17.0 \times (1/\text{C}) \times (1/\text{D}) \times 10^6$$

## 【0032】

但し、上式の記号は以下の意味を有す。

30

A : 3.7～3.9ppm付近のメチレンプロトンの積分強度、B : トリフェニルメタンの重量g、C : ポリエステル試料の仕込み重量g、D : 5.6ppm付近のトリフェニルメタンのメチンプロトン積分強度、E : THFのプロトン積分強度。

## 【0033】

## (5) オリゴマー量の定量

試料5.0gをヘキサフルオロイソプロピルアルコール/クロロホルム=2/3(v/v)に溶解し、メタノールでポリエステルを沈殿させた後、沈殿物を濾別した。濾液を蒸発乾固し、当該蒸発乾固物を精秤量し、試料中のオリゴマー量とした。

40

## 【0034】

## (6) 成形性評価

## (6-1) 射出成形性

射出成形機を使用して、シリンダー温度270°C、金型温度90°CにてASTM成形曲げ片2000個を射出成形した。2000個の射出成形終了後、下記基準により評価した。

○ : 目立った金型汚れ無く、成形性は実用レベルにある。

× : 金型汚れ多く、更に、成形中に離型不良を起こし、実用レベルでない。

×× : 金型突き出しピンにより成形品に圧し跡が付き、また離型不良も多発し実用レベルでない。

## 【0035】

## (6-2) フィルム成形性

ポリエステル樹脂組成物チップを、140°Cで6時間熱風乾燥した後、押出機ホッパーに投入し、押出機に接続のTダイより290°Cで押し出し、40°Cの冷却ドラムで急冷して未

50

延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを45°Cで縦方向に4倍延伸し、次いで95°Cで横方向に4倍延伸した後、150°Cにて熱固定処理することによって、厚み18μmの二軸延伸ポリエステルフィルムを得、下記基準により評価した。

○：フィルム外観は問題無く、実用レベルにある。

×：フィルムは木目状厚みムラが多く、実用レベルでない。

### 【0036】

#### (7) 耐熱性評価

射出成形により作製した曲げ片について、ASTMに準拠し、高荷重熱撓み温度(DTUL)を測定した。

### 【0037】

#### (8) 引張物性

射出成形機を用いてASTM規格の3mm厚みの1号ダンベル片を作製した後、23°C、55%RHにて24時間保持した。調湿後のダンベル片をASTM D-638に従い、チャック間距離115mm、5mm/min. の引張り速度で引張り強度を測定した。

#### (9) 原料ポリエステル樹脂の製造法

実施例1～7及び比較例1～5において使用した各ポリエステル(1)及び(2)は、それぞれ表-1記載のカルボン酸成分及びアルコール成分を原料とし常法に従って重合した。ポリエステル(1)においては、チタン系重合触媒100ppm(チタンとして)を用い重合した後、一部については固相重合した。その際、重合条件(温度、時間)をコントロールして、表-1記載のOH末端基濃度、[η]の樹脂を得た。比較例4において使用したポリエステル(1)は、チタン系重合触媒量を30ppm(チタンとして)に減量して低分子量品を重合した後、固相重合により高分子量化した。

ポリエステル(2)の各種ポリエチレンテレフタレートはアンチモン系重合触媒300ppmを用い、常法により重合し、重合条件(温度、時間)をコントロールして、表-1記載のOH末端基濃度、[η]の樹脂を得た。

### 【0038】

#### (10) リン系化合物

下記に示すリン化合物を使用した。

A:モノエチルホスフェート

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-P(=O)(OH)<sub>2</sub>

30

B:モノ-n-ステアリルホスフェート

C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-O-P(=O)(OH)<sub>2</sub>

C:ジラウリルホスフェート

(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-O-)<sub>2</sub>P(=O)(OH)

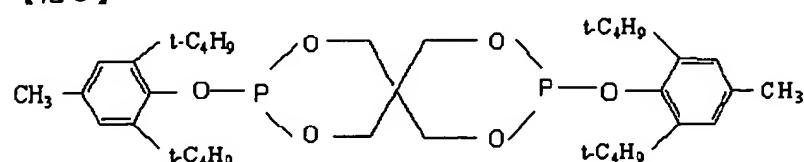
D:エチルジエチルホスホノアセート

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-)<sub>2</sub>P(=O)(-CH<sub>2</sub>-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

E:ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト

### 【0039】

#### 【化3】



### 【0040】

実施例1～7及び比較例1～5

下記表-1に記載の割合でポリエステル(1)、(2)を配合した後、熱風乾燥機にて乾燥した後、乾燥室素フロー雰囲気下で室温まで冷却した。次いで得られたポリエステル混合物とリン系化合物A～Eを表-1に記載の割合で混合した後、二軸押出機により樹脂温

50

度290°C、スクリュー回転数200 rpm、吐出量15 kg/hrs. で押出し、水槽で冷却し、ストランドカッターを使用してチップを得た。

得られたチップを用い、射出成形機により機械的物性測定用の試験片を作成し、種々評価を行った。また実施例7および比較例5の組成物は、それぞれ逐次二軸延伸製膜機により延伸フィルムを作製し評価を行った。その結果を表-2に示した。

【0041】

【表1】

表-1

各バリエステル樹脂用脂特性						リン系化合物		
バリエステル(1)			バリエステル(2)			配合比 (1)/(2) (wt%比)	レジン 配合後の 種類 [η]	添加量 (質量部)
モノマー成分	ポリマー特性値	モノマー成分	ポリマー成分	モノマー成分	ポリマー特性値			
触成分	アクリル成分	[η]	[OH]ppm	融点(℃)	酸成分	アクリル成分	[η]	融点(℃)
TPA	BG	1.10	340	225	TPA	EG	0.650	256
実施例1							70/30	0.965
実施例2	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
実施例3	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
実施例4	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
実施例5	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
実施例6	↓	↓	1.12	1380	↓	↓	↓	↓
実施例7	↓	↓	1.10	340	↓	↓	↓	↓
比較例1	↓	↓	1.12	1380	↓	↓	↓	↓
比較例2	↓	↓	1.13	1830	↓	↓	↓	↓
比較例3	↓	↓	0.80	2150	↓	↓	↓	↓
比較例4	↓	↓	1.15	1790	↓	↓	↓	↓
比較例5	↓	↓	0.80	2150	↓	↓	↓	↓

TPA:テレフタル酸、BG:1,4-ブタンジオール

10

20

30

40

表-2

実施例	280°C × 10 分溶解加熱後の オペリエヌテル樹脂組成物の特性値						成形品評価					
	本[1]274(2) 融点(℃)	△Tm(℃)	Tm <sub>降下</sub> 率(%)	Tc (℃)	[η]Mn	保持率(%)	引張 強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	引張 強度 (Mpa)	伸長 (%)	射出 成形 性		
実施例1	254	2	0.78	186	0.917	95	42	64	58	185	○	-
実施例2	254	2	1.2	183	0.907	94	44	-	57	182	○	-
実施例3	254	2	1.2	183	0.897	93	45	-	55	168	○	-
実施例4	254	2	1.6	181	0.888	92	45	-	55	157	○	-
実施例5	253	3	2.3	178	0.869	80	48	-	56	155	○	-
実施例6	251	5	1.9	177	0.862	88	59	-	55	158	○	-
実施例7	253	2	1.2	181	0.846	82	42	-	57	159	-	○
比較例1	230	28	10	168	0.688	88	202	-	45	114	x	-
比較例2	211	45	18	153	0.641	65	228	53	44	108	x	-
比較例3	222	34	13	150	0.528	84	234	-	43	108	x	-
比較例4	215	41	16	151	0.570	57	276	-	40	112	x	-
比較例5	219	37	14	153	0.496	82	258	-	40	97	-	x

## 【0043】

表-1及び表-2から明らかな様に、実施例1～7で得られた樹脂組成物及び成形品は、何れも融点(Tm)、降温結晶化温度(Tc)及び固有粘度の低下は少なく、成形性も十分に実用可能なレベルであった。実施例7で得られたフィルムは製膜性にも優れていた。また実施例1～7の組成物ではオリゴマー生成量も少なかった。

一方、比較例1～5の評価結果は、何れも、実施例1～7に比べて、融点、降温結晶化温度、溶液粘度の低下が大きく、比較例の組成物が耐熱性、耐湿熱性に劣っていることがわ

かった。更にオリゴマー発生量も多く、実際の成形性にも劣っていた。比較例5のフィルムには木目状の厚みムラが発生した。

【0044】

【発明の効果】

本発明により規定されたOH末端基濃度を有するブチレンテレフタレート系樹脂に及び異なるポリエステル系樹脂にリン系化合物を配合した樹脂組成物は、従来のポリエステル樹脂アロイに見られる融点低下や固有粘度低下（分子量低下）などが極めて小さく、オリゴマーの生成も小さいため、熱的特性、機械的物性、成形性に優れた樹脂材料として各種成形加工に供される。特に本発明の樹脂組成物は食品包装及び容器や電気電子部品包装用としての延伸、未延伸のフィルムの材料として好適である。

-----  
フロントページの続き

Fターム(参考) 3E086 AB01 BA04 BA15 BB41 BB90 CA01  
4F071 AA45 AC15 AF45 AH04 AH05 BA01 BB06 BB07 BB08 BB09  
BC01  
4J002 CF02X CF04X CF05X CF06X CF07W CF08X CF10X CF16X CF19X EW046  
EW066 EW086 EW126 EW146 FD010 GG01